

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-349312

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 11-203349

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 16.07.1999

(72)Inventor : TEZUKA SHINICHI
KINERI TORU
MOROOKA HISAO

(30)Priority

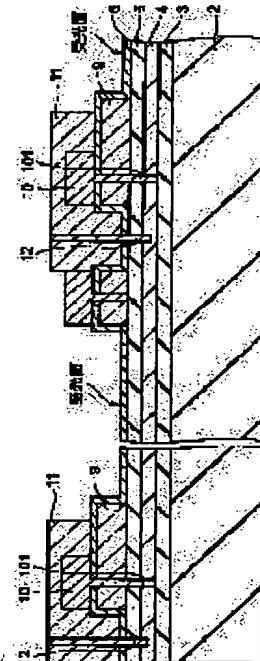
Priority number : 11096200 Priority date : 02.04.1999 Priority country : JP

(54) SOLAR BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve reliability of a solar battery which has high performance and is excellent in mass-productivity, and provide the solar battery at a low cost.

SOLUTION: In this solar battery, a lower electrode 4, a photoelectric converting layer 5 and a transparent substrate 6 are arranged in this order on the surface of a metal substrate 2, and an insulating layer 3 exists between the metal substrate 2 and the lower electrode 4. Main component of the insulating layer 3 is silicon oxide. Thermal expansion coefficient of the insulating layer 3 at 30 to 250° C is 0.1 to 5 times that of the metal substrate 2 at 30 to 250° C.



* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On the surface of a metal substrate, it has a lower electrode, a photoelectric conversion layer, and a transparent electrode in this order. A solar cell which is 0.1 to 1.5 times the coefficient of thermal expansion [in / in a coefficient of thermal expansion / in / an insulating layer exists between said metal substrate and said lower electrode, and this insulating layer uses silicon oxide as the main ingredients, and / 30-250 ** of said insulating layer / 30-250 ** of said metal substrate].

[Claim 2] A solar cell of claim 1 whose coefficient of thermal expansion at 30-250 ** of said insulating layer is 1×10^{-6} - 30×10^{-6} /**.

[Claim 3] A solar cell of claim 1 or 2 with which said insulating layer comprises a polysiloxane.

[Claim 4] One solar cell of claims 1-3 in which said insulating layers are coating films.

[Claim 5] One solar cell of claims 1-4 whose thickness of said insulating layer is 0.1 nm - 5 micrometers.

[Claim 6] A solar cell of whether said metal substrate comprises metal or an alloy containing at least one sort of Cu, aluminum, and nickel, and either of claims 1-5 which are one sort of stainless steel, a Fe-Ni alloy, and a Fe-nickel-Cr alloy.

[Claim 7] A manufacturing method of a solar cell which faces manufacturing one solar cell of claims 1-6, and forms said insulating layer using the applying method.

[Claim 8] A manufacturing method of a solar cell of claim 7 which forms said photoelectric conversion layer with plasma CVD method where temperature of said metal substrate is maintained at the range of 200-400 **.

[Claim 9] A manufacturing method of a solar cell of claim 8 with which said photoelectric conversion layer contains Si.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a solar cell and a manufacturing method for the same. It is related with a solar cell in which the photoelectric conversion layer was formed on the metal substrate, and a manufacturing method for the same, in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The solar cell is used for various electronic equipment as a power supply replaced with a dry cell etc. By the electronic equipment of low power consumption, such as an electronic calculator, a clock, a portable electronic apparatus (a camera, a cellular phone, noncommercial radar contact machine), and a remote control, especially. While being able to drive enough with the electromotive force of a solar cell, being able to make exchange of a cell unnecessary and being able to make it operate semipermanently, since it is clean, it is observed also to the environmental aspect. Generally Si layers, such as an amorphous silicon (a-Si) layer and a micro crystallite Si (muc-Si) layer, are used for the photoelectric conversion layer of a solar cell.

[0003] A solar cell laminates the lower electrode, photoelectric conversion layer, and transparent electrode which consist of metal on the surface of a rigid or flexible substrate, and is constituted. As said substrate, flexibility is had and rolled round from points, such as processability and workability, and the organic flexible substrate which can be developed is used well. As a photoelectric conversion layer, the Si layer formed with plasma CVD method is usually used.

[0004] However, an organic flexible substrate does not have enough heat resistance, and since it is easy to change with heating, it cannot make substrate temperature high in the case of the photoelectric conversion stratification. For example, the glass transition point of the polyethylenenaphthalate (PEN) well used for an organic flexible substrate is about 113 **. If substrate temperature can be made high in the case of plasma CVD, a membrane formation rate not only improves, but the characteristic of a photoelectric conversion layer will improve.

[0005] And if an organic flexible substrate is used, when forming a photoelectric conversion layer with plasma CVD method, "curvature", "wrinkles", "accretion", and "sag" will arise in a substrate, and the homogeneity of thickness will worsen. "Accretion" is a common name of the phenomenon which becomes accretion accretion and is in sight, when a film is put on an even place and seen from width.

[0006] Since the heat shrinkage rate at the time of membrane formation changes with differences in the expansion coefficient of a substrate and a plasma-CVD film when forming a plasma-CVD film on an organic flexible substrate and pattern formation of the mask is used and carried out, A slip is carried out and there is a problem that only a patterning portion will rise to drum shape. Such climax will tend to become more remarkable if the polymer material which has a glass transition point (Tg) is used for a substrate. Since alignment will become difficult if climax of a patterning portion arises, the multilayering with a mask will become difficult. If there is climax, when applying to a clock or a remote control, the problem of the fine sight that it is bad also has appearance. If it does not pattern but a plasma-CVD film is formed in an entire substrate, such a problem will be avoided, but. In that case, since it is necessary to pattern with laser processing etc. after plasma-CVD film formation, compared with the case where it patterns simultaneously with film formation with masking etc., productivity will be bad, and accumulation process cost will become high.

[0007] As a substrate used for a solar cell, a metal substrate other than an organic flexible substrate is mentioned. Since a metal substrate is excellent in heat resistance compared with an organic flexible substrate, it can raise substrate temperature at the time of plasma-CVD film formation. Therefore, a membrane formation rate and membrane characteristics improve. "Curvature" etc. does not arise in a substrate. Even if it patterns a film in the case of plasma CVD, climax of drum shape does not arise.

[0008] However, since a metal substrate is conductivity, if the lower electrode of each cell is directly provided on it, both will connect too hastily and it will become impossible to be integrated [which carries out the

series connection of two or more cells]. Therefore, it is necessary to form an insulating layer between a lower electrode and a metal substrate. As an insulating layer, the ceramic film which uses silicon oxide as the main ingredients is known, for example. For example, in JP,11-135811,A, the solar cell which has a thin film of KARUKO pyrite system compounds, such as CuInSe_2 , on a metal substrate is indicated.

Forming a ceramic film in the metal substrate surface as a heat-resistant electrical insulation film is indicated.

This ceramic film is formed as follows. First, the coating composition which consists of sol to which the ultrafine particle of submicron size distributed the silane compound in the solution hydrolysis and by carrying out a polycondensation by making heavy aluminium phosphate into a catalyst is prepared. Subsequently, after applying this, it is considered as a ceramic film by heating. The insulating substrate for solar cells which provided the insulating layer formed with the sol-gel method on the surface of the stainless steel plate, for example in JP,11-40829,A is indicated. The insulating layer indicated in the gazette is formed by drying and calcinating, after making the solution made to dissolve alkoxy silane or organoalkoxy silane, water, and a thickener in an organic solvent adhere on the surface of a stainless steel plate.

[0009]However, when the silicon oxide film formed with the sol-gel method, for example using the tetraethoxysilane was used as an insulating layer according to this invention persons' experiment, and forming a photoelectric conversion layer and a metal substrate is made into an elevated temperature, It turned out that a crack and a pinhole produce in an insulating layer, or an insulating layer exfoliates easily from a metal substrate, a lower electrode and a metal substrate short-circuit as a result, and reliability becomes low.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Moreover the reliability of the solar cell which is excellent in mass production nature is raised, and the purpose of this invention has high performance and is providing such a solar cell by low cost.

[0011]

[Means for Solving the Problem]Such a purpose is attained by this invention of following the (1) – (9).

(1) On the surface of a metal substrate, it has a lower electrode, a photoelectric conversion layer, and a transparent electrode in this order, A solar cell which is 0.1 to 1.5 times the coefficient of thermal expansion [in / in a coefficient of thermal expansion / in / an insulating layer exists between said metal substrate and said lower electrode, and this insulating layer uses silicon oxide as the main ingredients, and / 30–250 ** of said insulating layer / 30–250 ** of said metal substrate].

(2) A solar cell of the above (1) whose coefficient of thermal expansion at 30–250 ** of said insulating layer is 1×10^{-6} – 30×10^{-6} /**.

(3) The above (1) or (2) solar cells with which said insulating layer comprises a polysiloxane.

(4) One solar cell of above-mentioned (1) – (3) in which said insulating layers are coating films.

(5) One solar cell of above-mentioned (1) – (4) whose thickness of said insulating layer is 0.1 nm – 5 micrometers.

(6) said -- a metal substrate -- Cu -- aluminum -- and -- nickel -- at least -- one -- a sort -- containing -- metal -- or -- an alloy -- from -- constituting -- having -- or -- stainless steel -- a Fe-Ni alloy -- and -- Fe-nickel - a Cr alloy -- one -- a sort -- it is -- the above -- (-- one --) - (-- five --) -- either -- a solar cell .

(7) The above (1) Manufacturing method of a solar cell which faces manufacturing one solar cell of – (6), and forms said insulating layer using the applying method.

(8) A manufacturing method of a solar cell of the above (7) which forms said photoelectric conversion layer with plasma CVD method where temperature of said metal substrate is maintained at the range of 200–400 **.

(9) A manufacturing method of a solar cell of the above (8) with which said photoelectric conversion layer contains Si.

[0012]A metal substrate is used in this invention. It is possible to make high substrate temperature in the case of photoelectric conversion stratification in a metal substrate compared with an organic flexible substrate. Above-mentioned "curvature", "wrinkles", "accretion", and "sag" which are generated in an organic flexible substrate can be prevented. When a photoelectric conversion layer is formed with plasma CVD method using a mask, only a patterning portion does not rise to drum shape.

[0013]However, when using a metal substrate, it is necessary to provide an insulating layer between a metal substrate and a lower electrode. Ceramic membrane formed with a sol-gel method as an insulating layer as described above is proposed. However, when substrate temperature is made high and a photoelectric conversion layer is formed conventionally, as mentioned above, it is easy to produce a crack, a pinhole, exfoliation, etc. in a ceramic insulating layer.

[0014]This invention persons found out that such a problem generated in a ceramic insulating layer originated in a difference of a coefficient of thermal expansion between a metal substrate and an insulating layer. At the

time of photoelectric conversion stratification, it is with a metal substrate and an insulating layer, and, specifically, thinks because a coefficient of thermal expansion and a heat shrinkage rate differ from internal stress, respectively.

[0015]So, in this invention, an insulating layer which uses silicon oxide as the main ingredients, and has a relation to a mentioned range of a coefficient of thermal expansion to a metal substrate is provided between a metal substrate and a lower electrode. When making substrate temperature into a not less than 200 ** elevated temperature and forming a photoelectric conversion layer by this, neither a crack nor a pinhole produces in an insulating layer, or an insulating layer stops exfoliating from a substrate. Therefore, a reliable solar cell is obtained. In this invention, since substrate temperature can be made high when forming a photoelectric conversion layer with plasma CVD method in this way, in order that a membrane formation rate of a photoelectric conversion layer can be made high and the characteristic of a photoelectric conversion layer may improve, efficiency of a solar cell can be made high.

[0016]Although membranes can be formed with vacuum deposition etc., since an insulating layer can be mass-produced by low cost, it is preferred to form membranes by spreading. Since a pinhole will not be produced if the applying method is used although a pinhole etc. tend to be made and reliability becomes low if an insulating layer is formed with vacuum deposition, high reliability is realized.

[0017]

[Embodiment of the Invention]The example of composition of the solar cell of this invention is shown in drawing 1 as a fragmentary sectional view. The solar cell shown in the figure has the insulating layer 3, the lower electrode 4, the photoelectric conversion layer 5, and the transparent electrode 6 in this order on the metal substrate 2.

[0018]The solar cell to illustrate is the composition that the series connection of two or more photovoltaic cells which have an acceptance surface, respectively was carried out. Collection and the wiring electrode 11 are formed on the transparent electrode 6 of each cell. The collection and the wiring electrode 11 to illustrate are the connection sections of a collection electrode and a wiring electrode. A collection electrode is an electrode for collecting the electric power generated in each cell from the transparent electrode 6 comparatively high surface of specific resistance. A wiring electrode is an electrode for connecting the collection electrode of each cell, and the lower electrode of the adjoining cell. In the example of a graphic display, from collection and the wiring electrode 11, the connected conductors 12 pierce through the transparent electrode 6 and the photoelectric conversion layer 5, it extends, and it has connected with the lower electrode 4 of the adjoining cell, and, thereby, the series connection of the adjoining cells is carried out. The layer insulation layer 9 exists between the transparent electrode 6, and collection and a wiring electrode 11, and the separator insulating layer 10 exists on both sides of the transparent electrode 6 on this layer insulation layer 9. It pierced through the transparent electrode 6, the photoelectric conversion layer 5, and the lower electrode 4, and in the example of a graphic display, the separator part 101 of the separator insulating layer 10 was prolonged, and has insulated the lower electrodes of the adjoining cell in it. The separator part 101 is a wall-like object prolonged also in the depth direction in a figure.

[0019]Although not illustrated, the extraction electrode by the side of plus and minus is provided in the both ends of a series connection, respectively.

[0020]Although not illustrated, in order to suppress the mechanical damage of a solar cell, oxidation, corrosion, etc., the thing of the solar cell to illustrate for which a sealing member is provided in a transparent electrode 6 formation side surface at least is preferred. As for such a sealing member, it is preferred to provide also in the rear-face side of the substrate 2.

[0021]Hereafter, the composition of each part is explained in detail.

The component in particular of the metal substrate metal substrate 2 is not limited, but For example, Cu, aluminum, or nickel, Or the alloy containing these at least two sorts, stainless steel (for example, SUS301, SUS304, SUS430 which are specified to JIS), a Fe-Ni alloy, a Fe-nickel-Cr alloy, etc. can be used. Especially among these, it is preferred to use SUS304 or SUS430. Although the thickness in particular of a metal substrate is not limited, it shall usually be about 20-150 micrometers.

[0022]The insulating-layer insulating layer 3 uses silicon oxide as the main ingredients. the coefficient of thermal expansion of an insulating layer -- 0.1- of the coefficient of thermal expansion of a metal substrate -- it is 0.1 to 0.8 time preferably 1.5 times. The coefficient of thermal expansion at 30-250 ** is used for calculation of this ratio. If the thermal expansion coefficient difference of an insulating layer and a metal substrate is large, it will become easy to produce the crack to an insulating layer, generating of a pinhole, and exfoliation of an insulating layer at the time of the photoelectric conversion stratification. The coefficient of thermal expansion (value at 30-250 **) of an insulating layer is 1×10^{-6} - 30×10^{-6} /** preferably, and, specifically, is 1×10^{-6} - 5×10^{-6} /** more preferably. On the other hand, the coefficient of thermal expansion (value at 30-250 **) of a metal substrate, Usually, it is a 5×10^{-6} - 25×10^{-6} /** grade, for example, is a 10×10^{-6} - 18×10^{-6} /** grade especially 10×10^{-6} - 11×10^{-6} /** grade in stainless steel (SUS).

[0023]As for the volume resistance of an insulating layer, in order to secure sufficient insulation, it is [more than 100komega and cm] preferred that they are especially 1 or more M omega-cm.

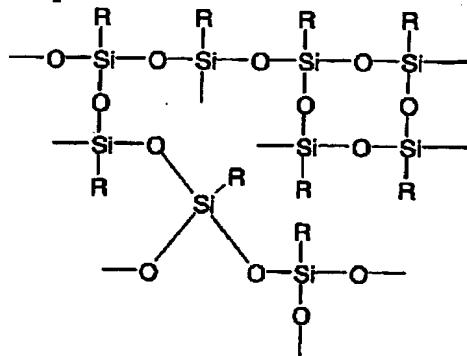
[0024]Not less than 400 ** of degradation starting temperatures of an insulating layer are not less than 500 ** more preferably.

[0025]As for the insulating layer which uses silicon oxide as the main ingredients, it is preferred that it is a condensate of a polysiloxane, i.e., a siloxane, thru/or its oligomer. The polysiloxane which condensed and obtained the siloxane oligomer especially shown in following (A) and which is shown in following (B) is preferred.

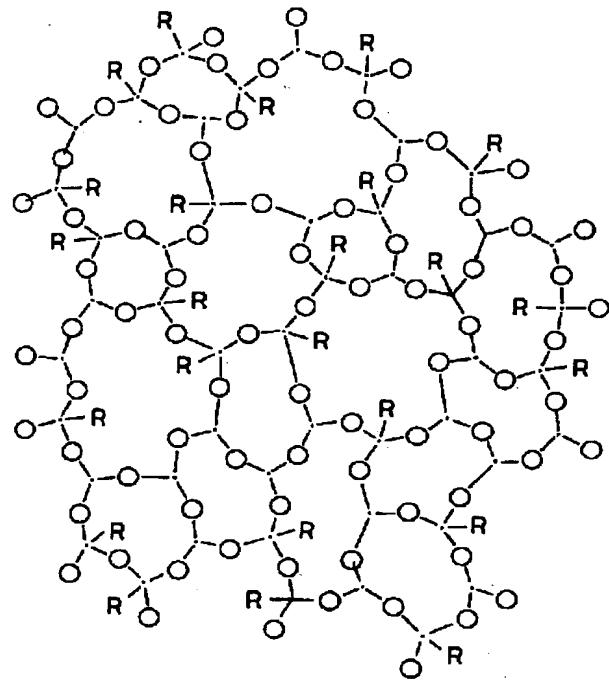
[0026]

[Formula 1]

(A)



(B)



[0027]In each of the above (A) and (B), R expresses an alkyl group or an aryl group. The carbon numbers of R may be 1-10, and a thing that has branching even if it is 1-6 more preferably and is straight chain shape preferably. As an example of R, a methyl group, an ethyl group, a (n,i)-propyl group, a (n,i, sec, tert)-butyl group, a phenyl group, etc. are mentioned, and a methyl group and a phenyl group are preferred especially. In the above (B), a sunspot is Si atom and a white round head is an oxygen atom.

[0028]Number average molecular weights (Mn) of a siloxane oligomer shown above (A) are 10^3 – 10^6 preferably. An end of a siloxane oligomer is usually Si-OH.

[0029]In order for a polysiloxane to make it generate from a siloxane oligomer, a sol-gel method is used.

[0030]In a sol-gel method, first, a siloxane oligomer is distributed to a solvent and it is considered as coating liquid. When using a siloxane oligomer which restriction in particular does not have in a solvent used on the occasion of preparation of coating liquid, for example, is shown above (A), a water alcohol system, an alcohol system, an aromatic system, an ester system, etc. should just use alcoholic solvent for a solvent preferably.

[0031]In coating liquid, hardening agents, such as chelate complexes, such as an aluminum system, a titanium system, and a zirconium system, and trialkyl tin oxide, may be added. As for a siloxane oligomer/hardening agent (weight ratio), when adding a hardening agent, it is preferred to be referred to as 90 / 10 – 99/1.

[0032]Especially although solids concentration in particular in coating liquid is not restricted, it is preferred that it is 20 to 30% 10 to 30%. Although viscosity in particular of coating liquid is not restricted, 60 or less mPa·s of viscosity at 25 ** are usually 5 – 50 mPa·s preferably.

[0033]An application means in particular is not limited, for example, should just form a coat on a substrate by publicly known methods, such as a roll coat, a spin coat, dipping, and a spray. 100–2000 rpm of number of rotations in the case of a spin coat is 100–1000 rpm more preferably.

[0034]After coat formation, heat treatment is performed, and it dries and hardens. As for heat treatment temperature, it is usually preferred to consider it as 120–300 **.

[0035]Thus, in a manufactured polysiloxane, a coefficient of thermal expansion at 30–250 ** can be made into 0.1 to 1.5 times of a coefficient of thermal expansion of a metal substrate, and it is also 0.1 to 0.8 time. A polysiloxane which was carried out in this way and manufactured is excellent also in endurance and processability, and further, even if it heats it to 800 **, it hardly shows weight loss, but it is excellent in heat resistance.

[0036]A coating solution containing a siloxane oligomer shown above (A) is marketed as ceramic-coating material GURASUKA made from JSR, Inc. (HPC7003, HPC7004, HPC7516), and this can be preferably used for it by this invention, for example.

[0037]An insulating layer may be made to contain mineral constituents other than silicon oxide in order to adjust a coefficient of thermal expansion. As such a mineral constituent, at least one sort of an aluminum oxide, titanium oxide, zirconium oxide, a zinc oxide, and tin oxide is preferred, for example. Such content in an insulating layer should just determine suitably that a desired coefficient of thermal expansion is obtained. What is necessary is to mix to a siloxane oligomer and just to use a metal alkoxide containing a metallic element which aluminum, Ti, etc. want to add, in order to make these mineral constituents contain.

[0038]When it is necessary to specifically increase a coefficient of thermal expansion for adjustment of a coefficient of thermal expansion, an insulating layer may be made to contain heat resistant resin. As heat resistant resin in this case, polyether ketone or polyether sulphone is preferred. Heat resistant resin can use a commercial thing. As polyether ketone, for example, ICI : "VICTREX PEEK," "Victrex PEK", Amoco: "Kay Dell", and Du Pon : "PEEK." Can use BASFA.G.: "ultra peck", Hoechs: "hosta tech PEK", etc., and as polyether sulphone, Sumitomo Chemical Co., Ltd: "VICTREX PES", Amoco: "Kay Dell A", BASFA.G.: "URUTORASONE", etc. can be used.

[0039]Content of heat resistant resin in an insulating layer is 5 to 30 % of the weight more preferably 50 or less % of the weight to mineral constituents, such as silicon oxide.

[0040]As for content of silicon oxide in an insulating layer, it is preferred that it is 55 % of the weight or more in SiO_2 conversion.

[0041]0.1 nm – 5 micrometers of thickness of an insulating layer are 0.5 nm – 3 micrometers more preferably. If an insulating layer is too thin, insulating will be easy to become insufficient, and if too thick, it will become easy to produce a crack in an insulating layer.

[0042]The lower electrode lower electrode 4 consists of metal. Although a lower electrode component in particular is not limited, for example, what is necessary is just to use aluminum and stainless steel, aluminum is used preferably. Since specific resistance of aluminum is low, its degradation by energy loss and generation of heat is small. By the way, in a solar cell, light reflected with a lower electrode through a photoelectric conversion layer enters into a photoelectric conversion layer again, and this catoptric light is also changed into electrical energy. Therefore, although the one of a lower electrode where reflectance is higher is preferred, aluminum with a high rate of a light reflex is excellent also in this point. Thermal conductivity is high, and corrosion resistance of thermal conductivity is also good, and, moreover, aluminum's is cheap.

[0043]Although thickness in particular of a lower electrode is not limited, it is 0.01–10 micrometers preferably. As for a lower electrode, it is preferred to form with vapor phase growth, such as a sputtering technique.

[0044]It is preferred to provide a diffusion prevention layer which consists of metal, such as stainless steel, Ti, and Cr, between the diffusion prevention layer lower electrode 4 and the photoelectric conversion layer 5, in order to prevent spreading a lower electrode constituent in a photoelectric conversion layer and to make both interface into low resistance. Thickness of a diffusion prevention layer is 3–5 nm preferably. What is necessary is just to usually form a diffusion prevention layer with vapor phase growth, such as a sputtering technique.

[0045]As for the photoelectric conversion layer photoelectric conversion layer 5, it is preferred to constitute from pn junction or a pin junction, single crystal silicon that has a pin junction preferably, microcrystal silicon, or an amorphous silicon. Pn junction and a pin junction can be formed by adding a predetermined impurity in the case of photoelectric conversion stratification.

[0046]A photoelectric conversion layer which laminated a p type semiconductor layer which comprises hereafter a n type semiconductor layer which comprises microcrystal silicon, a photoelectromotive-force

layer (i layer) which comprises an amorphous silicon, and microcrystal silicon as a desirable example of combination is explained.

[0047]An impurity for p type semiconductor layer formation has preferred B, and, as for the content, it is preferred that they are $10^{17} - 10^{20}$ atoms/cm³. Even if there are too few impurity contents and it is too large, an energy conversion efficiency becomes low.

[0048]An impurity for n type semiconductor layer formation has preferred P, and, as for the content, it is preferred that they are $10^{17} - 10^{20}$ atoms/cm³. Even if there are too few impurity contents and it is too large, an energy conversion efficiency becomes low.

[0049]Although thickness in particular of each class is not limited, in a p type semiconductor layer, it is 5-40 nm preferably, is 100 nm - 20 micrometers preferably in i layer, and is 5-40 nm preferably in a n type semiconductor layer.

[0050]As for such a photoelectric conversion layer, forming with plasma CVD method is usually preferred. Although plasma in plasma CVD method may be any of a direct current and exchange, exchange plasma is preferably used for it. In exchange plasma, it is usable to a thing with a frequency of several hertz to several gigahertz.

[0051]A p type semiconductor layer uses SiH₄, H₂, and B₂H₆ etc. for a raw material, Flow rate B₂H₆/SiH₄ is determined according to the target impurity content, substrate temperature -- room temperature -- what is necessary is just to form 450 ** of 0.01 - 10Torr and supplied power for 200-300 ** and working pressure more preferably as 10-2000W (frequency $10^6 - 10^9$ Hz) [200-400 ** of]

[0052]i layer uses SiH₄, H₂, etc. for a raw material, and a flow, respectively 1 - 2000sccm, substrate temperature -- room temperature -- what is necessary is just to form 450 ** of 0.01 - 10Torr and supplied power for 260-380 ** and working pressure as 10-2000W more preferably. [200-400 ** of]

[0053]A n type semiconductor layer uses SiH₄, H₂, PH₃, etc. for a raw material, determining flow rate PH₃/SiH₄ according to the target impurity content -- substrate temperature -- room temperature -- what is necessary is just to form 450 ** of 0.01 - 10Torr and supplied power for 250-350 ** and working pressure as 10-2000W more preferably [200-400 ** of]

[0054]Although a component in particular of the transparent electrode transparent electrode 6 is not limited, since transparency, conductivity, etc. are good, tin oxide and ITO(indium oxide tin) ZnO are preferred. Although thickness in particular of a transparent electrode is not limited, it is usually preferred to be referred to as 10-100 nm. A transparent electrode which comprises an above-mentioned material is usually formed with vapor phase growth, such as a sputtering technique.

[0055]Especially if formation of structure of having and illustrating insulation is possible for material which constitutes a layer insulation layer, the layer insulation layer 9 in an example of a separator insulating-layer graphic display, and the separator insulating layer 10, it will not be limited, but it is usually preferred to use insulating resin. As insulating resin, urethane system resin, phenoxy resin, etc. are preferred, for example. It may constitute from material with same layer insulation layer 9 and separator insulating layer 10, and may constitute from a dissimilar material.

[0056]As for thickness of the layer insulation layer 9, it is preferred that it is 5-40 micrometers, and, as for thickness of a flat part of the separator insulating layer 10, it is preferred that it is 5-10 micrometers.

[0057]What is necessary is just to usually form a layer insulation layer and a separator insulating layer by the applying methods, such as screen-stencil. The layer insulation layer 9 and the separator insulating layer 10 in an example of a graphic display are usually formed in the following procedures. First, after forming the photoelectric conversion layer 5, the layer insulation layer 9 is formed in a predetermined pattern by screen-stencil etc. Subsequently, after forming the transparent electrode 6 on the layer insulation layer 9, a slot which pierces through the transparent electrode 6, the layer insulation layer 9, the photoelectric conversion layer 5, and the lower electrode 4 with laser processing is formed. A layered product from the lower electrode 4 to the transparent electrode 6 is divided by this slot, and it separates into a cell unit. Subsequently, the separator insulating layer 10 is formed by screen-stencil etc. on the transparent electrode 6 at a predetermined pattern. At this time, an insulating material invades into said Mizouchi and the separator part 101 is formed.

[0058]It is provided in order to prevent the transparent electrode 6 and the lower electrode 4 short-circuiting the layer insulation layer 9 in the case of separator part 101 formation, but it also has work which raises pressure-proofing of a solar cell. For example, since a comparatively high capacitor of capacity will be formed by forming the layer insulation layer 9 although a short circuit may occur between the lower electrode 4 and the transparent electrode 6 in the position if a minute defect and heterogeneity exist in the photoelectric conversion layer 5, generating of such a dielectric breakdown can be prevented.

[0059]Although a component in particular of collection and a wiring electrode, and connected-conductors collection and a wiring electrode 11 is not limited, it is usually preferred to use Ag. As for thickness of

collection and a wiring electrode, it is preferred that it is 5-10 micrometers.

[0060]What is necessary is just to usually form collection and a wiring electrode by the applying methods, such as screen-stencil. In an example of a graphic display, collection and the wiring electrode 11 are usually formed in the following procedures. First, after forming the separator insulating layer 10, collection and the wiring electrode 11 are formed in a predetermined pattern by screen-stencil etc. Subsequently, in a field to which the layer insulation layer 9 does not exist, laser processing punches collection and the wiring electrode 11, and a hole which pierces through the transparent electrode 6 and the photoelectric conversion layer 5, and reaches the lower electrode 4 is formed. In the case of this punching, a component of collection and the wiring electrode 11 fuses, it invades into the aforementioned hole, and the connected conductors 12 are formed.

[0061]As a sealing member for suppressing a sealing member mechanical damage, oxidation, corrosion, etc., a resin layer is preferred. What is necessary is just to form a resin layer by spreading or pasting. As for a sealing member, it is preferred to provide in transparent electrode 6 side surface at least, and it provides it also in the rear-face side of the substrate 2 more preferably.

[0062]Hereafter, an example of a method of forming a resin layer by pasting is explained. In this example, a sealing member which provided a buffer glue line containing thermosetting resin in at least one [which has translucency and heat resistance] field of a substrate made of resin is used.

[0063]A substrate made of resin has a preferred resin film which the glass transition point Tg is not less than 65 **, or heat-resistant temperature (or continuous use temperature) is not less than 80 **, satisfies these both, and has translucency. Even if such a resin film is directly exposed to light sources, such as sunlight, and it carries out temperature up, it does not produce performance degradation.

[0064]As a substrate made of resin which has translucency at more than glass transition point Tg65 ** and/or heat-resistant temperature of not less than 80 **, it is polyethylene terephthalate film (Tg69 **) and polyethylenenaphthalate heat-resistant film (Tg113 **); ethylene chloride trifluoride resin. [PCTFE:neo chlorofluocarbon CTFE (made by Daikin Industries, LTD.)] (Heat-resistant temperature of 150 **), polyvinylidene fluoride [PVDF:Denker DX film (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.)] (Heat-resistant temperature [of 150 **]:Tg50 **), polyvinyl fluoride [PVF:TEDORA PVF film (made by Du Pont)] (Heat-resistant temperature of 100 **) etc. -- a fluoride homopolymer and a tetrafluoroethylene perfluoro vinyl ether copolymer [PFA: Neo chlorofluocarbon :P FA film] (made by Daikin Industries, LTD.) (Heat-resistant temperature of 260 **), a tetrafluoroethylene hexafluoride propylene copolymer [FEP:TOYOFURON film FEP type (made by Toray Industries, Inc.)] (Heat-resistant temperature of 200 **), a tetrafluoroethylene ethylenic copolymer [An ETFE:tefzel ETFE film (made by Du Pont) (heat-resistant temperature of 150 **), an AFLEX film (Asahi Glass [Co., Ltd.] make: Tg83 **)] A fluorine system film which consists of a fluoride copolymer of **; aromatic-dicarboxylic-acid-bisphenol copolymerization aromatic polyester [PAR: Casting (Elmec by Kaneka CORP.)] (Heat-resistant temperature [of 290 **]:Tg215 **) etc. -- polyacrylate film; -- poly SARUHON [PSF:SUMIRAITO FS-1200 (made by Sumitomo Bakelite Co., Ltd.)] (Tg190 **), polyether sulphone [PES:SUMIRAITO FS-1300 (Sumitomo Bakelite)] (Tg223 **) etc. -- ** sulfur polymer film; -- a polycarbonate film [PC:bread light (made in Teijin Chemicals)] (Tg150 **); functional norbornene system resin [ARTON (made by JSR)] (Heat-resistant temperature [of 164 **]:Tg171 **); polymethylmethacrylate (PMMA) (Tg93 **); -- an olefin maleimide copolymer [TI-160 (made by TOSOH CORP.)] (More than Tg150 **), PARAARAMIDO [Aramica R:Asahi Chemical Co., Ltd. make] (Heat-resistant temperature of 200 **) and polyimide fluoridation (heat-resistant temperature of not less than 200 **), polystyrene (Tg90 **), polyvinyl chloride (70-80 ** of Tg(s)), cellulose triacetate (Tg107 **), etc. are mentioned.

[0065]Among these a polyethylenenaphthalate heat-resistant film (Tg113 **), As compared with a polyethylene terephthalate film, there are little heat-resistant (Tg), heat resistance at the time of long-term use, Young's modulus (stiffness), breaking strength, a heat shrinkage rate, and oligomer, Since it has the performance excellent in fields, such as physical-properties degradation by gas barrier nature, hydrolysis resistance, moisture vapor transmission, a coefficient of thermal expansion, and light, and excels in a point of comprehensive balance, such as breaking strength, heat resistance, dimensional stability, moisture-vapor-transmission nature, and cost, as compared with other polymer, it is desirable.

[0066]Not less than 65 ** of glass transition points [not less than 70 ** of / not less than 80 ** of] Tg of a resin base material are not less than 110 ** especially preferably still more preferably more preferably. Although a maximum in particular of Tg is not regulated, it is usually about 130 **. Heat-resistant temperature thru/or not less than 80 ** of continuous use temperature [not less than 100 ** of] are not less than 110 ** still more preferably more preferably. Although heat-resistant temperature thru/or continuous use temperature are so preferred that it is high and the maximum in particular is not regulated, it is usually about 250 **.

[0067]Although what is necessary is just to determine thickness of a resin base material suitably according to structure of a solar cell, intensity, flexural rigidity which are required of a resin base material, etc., what is necessary is just usually 5-100 micrometers.

[0068]As for the translucency of a resin base material, it is preferred that it is a grade of light of a light range which penetrates especially not less than 80% not less than 70%.

[0069]As for a buffer glue line, it is preferred to contain a thermosetting resin ingredient and organic peroxide before thermo compression bonding.

[0070]As a thermosetting resin ingredient, it is an ethylene-vinylacetate copolymer. [EVA (vinyl acetate content is about 15 to 50%)] is preferred.

[0071]As organic peroxide, for example, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide; -- 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide -- *****- 3; di-t-butyl peroxide; -- 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane;. A dicumyl peroxide;alpha and alpha'-screw. (t-butyl par OKISHIISO propyl) Benzene;. n-butyl-4,4-bis(tert-butyl peroxide)valerate;2, 2-bis(tert-butyl peroxide)butane;1,1-bis(tert-butyl peroxide)-3,3,5-trimethylcyclohexane;t-butyl par OKISHIBENZUETO; benzoyl peroxide. It can use. A compounding ratio in a case of using these combining two or more sorts, using only one sort, and using in combination is arbitrary. Ten or less weight sections of the amount of organic peroxide used to thermosetting resin ingredient 100 weight section are 0.5 to 6 weight section more preferably.

[0072]Although what is necessary is just to determine thickness of a buffer glue line suitably according to structure, an operating environment, etc. of a solar cell, it is 10-40 micrometers still more preferably 3-50 micrometers more preferably 3-500 micrometers. A buffer effect will become insufficient if a buffer glue line is too thin. On the other hand, if a buffer glue line is too thick, light transmittance will become low and it will become easy to generate a barricade at the time of punching, etc. However, since a light transmittance state is far excellent compared with a resin base material, when using a buffer glue line under high illumination, such as the outdoors, it has that it is also satisfactory even if it thickens to about 10 mm.

[0073]As a means to provide a buffer glue line in a resin base material, publicly known means, such as spreading or an extrusion coat, can be used.

[0074]Embossing may be performed to a buffer glue line. If embossing is performed so that a byroad of air bubbles may be formed when a sealing member is laminated in a solar cell, mixing of air bubbles will decrease.

[0075]Next, an example of a method of forming a resin layer by spreading is explained. Although it is a little inferior in respect of surface smoothness, weatherability, etc. compared with the above-mentioned resin layer formed by pasting, a resin layer formed by the applying method is satisfactory, when using it for an inside of apparatus, incorporating or mainly using it on an indoor type way. In the applying method, since a required laminating process and a flat chemically-modified [subsequent] degree are omissible by the above-mentioned sticking method, a manufacturing cost can be reduced.

[0076]In this case, resin to be used is excellent in transparency, what has few discoloration by aging and photodegradation is preferred, and its thermosetting resin is especially preferred. As thermosetting resin, fluororesin, polyurethane, polyester, an epoxy resin, and phenoxy resin can be used, for example. What is necessary is just to form a resin paint film with screen printing, a spin coat method, etc.

[0077]

[Example]The solar cell sample with the structure shown in drawing 1 was produced in the following procedures. First, the metal substrate 2 (mm [long / 230], the side of 360 mm, micrometers [in thickness / 50], and the coefficient of thermal expansion at 30-250 ** are about $10.5 \times 10^{-6} / **$) which consists of SUS430 was prepared, and the siloxane oligomer solution was applied by the roll coat method all over the field of one of these. Subsequently, at 250 **, it held for 60 minutes, and hardened, and the insulating layer with a thickness of 2 micrometers which consists of polysiloxanes was formed. This siloxane oligomer solution is ceramic-coating material GURASUKA made from JSR, Inc. (HPC7003).

Including the siloxane oligomer whose R is a methyl group, including alcoholic solvent, solids concentration is 20% and viscosity is 10 mPa·s in the above (A).

[0078]A coefficient of thermal expansion [in / in this insulating layer / 30-250 **] is $5 \times 10^{-6} / **$ (about 0.5 time of the coefficient of thermal expansion of a metal substrate).

Degradation starting temperatures were not less than 400 **, and volume resistance was more than 10^{12} omega-cm.

[0079]Next, the lower electrode 4 with a thickness of 0.3 micrometer which consists of aluminum was formed by the sputtering technique, and the diffusion prevention layer with a thickness of 5 nm which consists of stainless steel was further formed on it.

[0080]Subsequently, the photoelectric conversion layer 5 was formed in the following procedures on the diffusion prevention layer. First, the n type crystallite silicon layer was formed in a thickness of 20 nm with plasma CVD method. Material gas and its flow in that case $\text{PH}_3 + \text{H}_2$ mixed gas ($\text{PH}_3 / \text{H}_2 = 0.2\%$):30sccm, being

referred to as SiH₄:4sccm and H₂:750sccm -- other conditions -- substrate temperature:300 **, working pressure:1Torr, and supplied power:100W (13.56 MHz) It carried out. Then, the i type amorphous silicon layer was formed in a thickness of 600 nm with plasma CVD method. In that case, material gas and its flow are set to SiH₄:50sccm and H₂:500sccm, and other conditions are substrate temperature:280 **, working pressure:1Torr, and supplied power:100W (13.56 MHz). It carried out. Then, the p type crystallite silicon layer was formed in a thickness of 20 nm with plasma CVD method. Material gas and its flow in that case B₂H₆+H₂ mixed gas (B₂H₆/H₂=0.2%):20sccm, being referred to as SiH₄:5sccm and H₂:950sccm -- other conditions -- substrate temperature:320 **, working pressure:1Torr, and supplied power:200W (13.56 MHz)

It carried out.

[0081]Next, on the photoelectric conversion layer 5, the urethane system insulating resin composition was printed to the predetermined pattern with the screen printing which used the 150-mesh polyester screen, and it ranked second, and into 160 ** oven, it was neglected for 10 minutes, and heat-hardened, and the 20-micrometer-thick layer insulation layer 9 was formed.

[0082]Subsequently, ITO (indium oxide tin) was targeted and the 60-nm-thick transparent electrode 6 was formed by the sputtering technique in Ar atmosphere.

[0083]Subsequently, the 10-micrometer-thick separator insulating layer 10 which has the separator part 101 was formed by forming a slot by laser scribing and screen-stenciling a urethane insulating resin composition from on the.

[0084]Subsequently, 6-micrometer-thick collection and the wiring electrode 11 were formed by screen-stenciling and hardening silver paste. Finally, silver paste was screen-stenciled, the plus side extraction electrode and the minus side extraction electrode were formed, and solar cell sample No.1 was obtained.

[0085]Made low 20 ** of substrate temperature at the time of photoelectromotive-force layer (i layer) formation, and it was considered as 260 **, and also solar cell sample No.2 was obtained like sample No.1.

[0086]Although the membrane formation rates at the time of photoelectromotive-force layer (i layer) formation were 1.0 nm/s in sample No.1, in sample No.2 which made substrate temperature low and formed the photoelectromotive-force layer (i layer), it was 0.7 nm/s. The result of having irradiated with the light of 100 mW/cm² by the solar simulator, and having measured photoelectric current about each solar cell sample, The photoelectric current of sample No.2 which the photoelectric current of sample No.1 made low 16mA

[/cm]² and substrate temperature, and formed the photoelectromotive-force layer (i layer) is 14 mA/cm², and it has checked that a crack and a pinhole where both samples produce a short circuit did not exist.

[0087]On the other hand, sample No.3 used as the silicon oxide layer with a thickness of 2 micrometers which formed the insulating layer 3 with the sol-gel method using the tetraethoxysilane was produced for comparison. The coefficient of thermal expansion at 30-250 ** of this insulating layer 3 was 0.5x10⁻⁶/** (0.05 time of a metal substrate). The short circuit arose in the produced total and characteristic measurement was impossible at this sample No.3.

[0088]After having formed the insulating layer on the substrate like the above-mentioned sample No.3, having carried out temperature up from a room temperature to 250 **, holding for 5 minutes and making it return to a room temperature again, when the insulating layer was observed, it was checked that the crack has occurred in the insulating layer surface.

[0089]

[Effect of the Invention]According to this invention, performance is high, moreover the reliability of the solar cell which is excellent in mass production nature can be raised, and such a solar cell can be produced by low cost.

[Translation done.]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基板の表面に、下部電極、光電変換層および透明電極をこの順で有し、前記金属基板と前記下部電極との間に絶縁層が存在し、この絶縁層が酸化ケイ素を主成分とし、前記絶縁層の30～250℃における熱膨張係数が、前記金属基板の30～250℃における熱膨張係数の0.1～1.5倍である太陽電池。

【請求項2】 前記絶縁層の30～250℃における熱膨張係数が $1 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である請求項1の太陽電池。

【請求項3】 前記絶縁層がポリシロキサンから構成されている請求項1または2の太陽電池。

【請求項4】 前記絶縁層が塗布膜である請求項1～3のいずれかの太陽電池。

【請求項5】 前記絶縁層の厚さが0.1nm～5μmである請求項1～4のいずれかの太陽電池。

【請求項6】 前記金属基板が、Cu、AlおよびNiの少なくとも1種を含有する金属または合金から構成されるか、ステンレス鋼、Fe-Ni合金およびFe-Ni-Cr合金の1種である請求項1～5のいずれかの太陽電池。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかの太陽電池を製造するに際し、前記絶縁層を塗布法を利用して形成する太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記金属基板の温度を200～400℃の範囲に保った状態で、前記光電変換層をプラズマCVD法により形成する請求項7の太陽電池の製造方法。

【請求項9】 前記光電変換層がSiを含有する請求項8の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽電池およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、金属基板上に光電変換層を形成した太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池は、乾電池等に代わる電源として種々の電子機器に利用されている。特に、電子卓上計算機、時計、携帯型電子機器（カメラ、携帯電話、民生用レーダー探知機）、リモコン等といった低消費電力の電子機器では、太陽電池の起電力で十分駆動することができ、電池の交換を不要とし、半永久的に動作させることができるとともに、環境面に対してもクリーンであるため、注目されている。太陽電池の光電変換層には、一般に、アモルファスシリコン（a-Si）層や微結晶Si（μc-Si）層などのSi層が用いられる。

【0003】 太陽電池は、剛性または可撓性の基板の表面に、金属からなる下部電極、光電変換層および透明電極を積層して構成される。前記基板としては、加工性、作業性等の点から、可撓性を有し、巻き取り、展開が可

能な有機フレキシブル基板がよく用いられている。光電変換層としては通常、プラズマCVD法により形成したSi層を利用する。

【0004】 しかし、有機フレキシブル基板は耐熱性が十分ではなく、加熱により変形しやすいため、光電変換層形成の際に基板温度を高くすることができない。例えば、有機フレキシブル基板によく用いられるポリエチレンナフタレート（PEN）は、ガラス転移点が113℃程度である。プラズマCVDの際に基板温度を高くすることができれば、成膜率が向上するだけではなく、光電変換層の特性が向上する。

【0005】 しかも、有機フレキシブル基板を用いると、プラズマCVD法により光電変換層を形成する際に、基板に「反り」、「しわ」、「ペコ」、「たるみ」が生じ、厚さの均一性が悪くなってしまう。なお、「ペコ」とはフィルムを平らな所に置き、横から見たときにペコペコになって見える現象の俗称である。

【0006】 また、有機フレキシブル基板上にプラズマCVD膜を成膜する際に、マスクを用いてパターン形成すると、基板とプラズマCVD膜との膨張係数の差違により、成膜時の熱収縮率が異なるため、滑り変形し、パターンング部分のみが太鼓状に盛り上がりてしまうという問題がある。このような盛り上がりは、ガラス転移点（Tg）を有する高分子材料を基板に用いるとより顕著になる傾向がある。パターンング部分の盛り上がりが生じると、位置合わせが困難になるので、マスクによる多層化が困難になってしまう。また、盛り上がりがあると、時計やリモコンに適用する場合に、見栄えが悪いという美観上の問題もある。なお、パターンングを行わず、プラズマCVD膜を基板全面に形成すれば、このような問題は避けられるが、その場合にはプラズマCVD膜形成後にレーザー加工等によりパターンングを行う必要があるので、マスキングなどにより膜形成と同時にパターンングを行う場合に比べ生産性が悪く、集積加工コストが高くなってしまう。

【0007】 太陽電池に用いられる基板としては、有機フレキシブル基板の他に金属基板が挙げられる。金属基板は、有機フレキシブル基板に比べ耐熱性に優れるので、プラズマCVD膜形成時に基板温度を上げることができる。そのため、成膜率および膜特性が向上する。また、基板に「反り」等が生じることもない。また、プラズマCVDの際に膜のパターンングを行っても、太鼓状の盛り上がりが生じることもない。

【0008】 ただし、金属基板は導電性なので、その上に各セルの下部電極を直接設けると、両者が短絡してしまい、複数のセルを直列接続する集積化が不可能となる。そのため、下部電極と金属基板との間に絶縁層を形成する必要がある。絶縁層としては、例えば、酸化ケイ素を主成分とするセラミック薄膜が知られている。例えば特開平11-135811号公報には、CuInSe

2等のカルコバイライト系化合物の薄膜を金属基板上有する太陽電池が記載されており、金属基板表面に、耐熱性電気絶縁膜としてセラミック薄膜を形成することが記載されている。このセラミック薄膜は、以下のようにして形成される。まず、重リン酸アルミニウムを触媒としてシラン化合物を加水分解・重結合させることにより、サブミクロンサイズの超微粒子が溶液中に分散したゾルからなるコーティング組成物を調製する。次いで、これを塗布した後、加熱することにより、セラミック薄膜とする。また、例えば特開平11-40829号公報には、ゾルゲル法により形成した絶縁層をステンレス鋼板の表面に設けた太陽電池用絶縁基板が記載されている。同公報に記載された絶縁層は、アルコキシランまたはオルガノアルコキシラン、水および増粘剤を有機溶媒に溶解させた溶液を、ステンレス鋼板の表面に付着させた後、乾燥・焼成することにより形成される。

【0009】しかし、本発明者らの実験によれば、例えばテトラエトキシシランを用いてゾルゲル法により形成した酸化ケイ素膜を絶縁層として用いると、光電変換層を形成する際に金属基板を高温にしたときに、絶縁層にクラックやピンホールが生じたり、絶縁層が金属基板から剥離してしまったりしやすく、その結果、下部電極と金属基板とが短絡し、信頼性が低くなってしまうことがわかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、性能が高く、しかも、量産性に優れる太陽電池の信頼性を向上させると共に、このような太陽電池を低コストで提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(9)の本発明により達成される。

(1) 金属基板の表面に、下部電極、光電変換層および透明電極をこの順で有し、前記金属基板と前記下部電極との間に絶縁層が存在し、この絶縁層が酸化ケイ素を主成分とし、前記絶縁層の30～250℃における熱膨張係数が、前記金属基板の30～250℃における熱膨張係数の0.1～1.5倍である太陽電池。

(2) 前記絶縁層の30～250℃における熱膨張係数が 1×10^{-6} ～ 30×10^{-6} /℃である上記(1)の太陽電池。

(3) 前記絶縁層がポリシロキサンから構成されている上記(1)または(2)の太陽電池。

(4) 前記絶縁層が塗布膜である上記(1)～(3)のいずれかの太陽電池。

(5) 前記絶縁層の厚さが0.1nm～5μmである上記(1)～(4)のいずれかの太陽電池。

(6) 前記金属基板が、Cu、AlおよびNiの少なくとも1種を含有する金属または合金から構成されるか、ステンレス鋼、Fe-Ni合金およびFe-Ni-

Cr合金の1種である上記(1)～(5)のいずれかの太陽電池。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかの太陽電池を製造するに際し、前記絶縁層を塗布法を利用して形成する太陽電池の製造方法。

(8) 前記金属基板の温度を200～400℃の範囲に保った状態で、前記光電変換層をプラズマCVD法により形成する上記(7)の太陽電池の製造方法。

(9) 前記光電変換層がSiを含有する上記(8)の太陽電池の製造方法。

【0012】本発明では、金属基板を用いる。金属基板では、有機フレキシブル基板に比べ、光電変換層形成の際の基板温度を高くすることが可能である。また、有機フレキシブル基板において発生する上記した「反り」、「しづわ」、「ベコ」、「たるみ」を防ぐことができる。また、マスクを用いてプラズマCVD法により光電変換層を形成したときに、パターニング部分のみが太鼓状に盛り上がるこどもない。

【0013】ただし、金属基板を用いる場合、金属基板と下部電極との間に絶縁層を設ける必要がある。絶縁層としては、前記したようにゾルゲル法により形成したセラミック膜が提案されている。しかし、従来、基板温度を高くして光電変換層を形成した場合、前述したようにセラミック絶縁層にクラック、ピンホール、剥離などが生じやすい。

【0014】本発明者らは、セラミック絶縁層に発生するこのような問題が、金属基板と絶縁層との熱膨張係数の違いに起因することを見いだした。具体的には、光電変換層形成時に、金属基板と絶縁層とで、熱膨張率、熱収縮率、内部応力がそれぞれ異なるためと考えられる。

【0015】そこで本発明では、金属基板と下部電極との間に、酸化ケイ素を主成分とし、かつ、金属基板に対する熱膨張係数の関係が上記範囲にある絶縁層を設ける。これにより、基板温度を200℃以上の高温にして光電変換層を形成する際に、絶縁層にクラックやピンホールが生じたり、絶縁層が基板から剥離したりしなくなる。したがって、信頼性の高い太陽電池が得られる。本発明では、このように光電変換層をプラズマCVD法により形成する際に基板温度を高くできるので、光電変換層の成膜レートを高くすることができ、また、光電変換層の特性が向上するために、太陽電池の効率を高くできる。

【0016】絶縁層は、蒸着法等によっても成膜することができるが、低コストで量産可能であることから、塗布により成膜することが好ましい。また、蒸着法によって絶縁層を成膜するとピンホール等ができやすく、信頼性が低くなるが、塗布法を用いればピンホールは生じないので、高い信頼性が実現する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の太陽電池の構成例を、図

1に部分断面図として示す。同図に示す太陽電池は、金属基板2上に、絶縁層3、下部電極4、光電変換層5および透明電極6をこの順で有する。

【0018】図示する太陽電池は、それぞれ受光面を有する複数の太陽電池セルが直列接続された構成である。各セルの透明電極6上には、収集・配線電極11が設けられている。図示する収集・配線電極11は、収集電極と配線電極との接続部分である。収集電極は、各セルにおいて発電された電力を、比抵抗の比較的高い透明電極6表面から収集するための電極である。配線電極は、各セルの収集電極と、隣接するセルの下部電極とを接続するための電極である。図示例では、収集・配線電極11から接続導体12が、透明電極6および光電変換層5を貫いて延び、隣接するセルの下部電極4に接続しており、これにより、隣接するセル同士が直列接続されている。透明電極6と収集・配線電極11との間には層間絶縁層9が存在し、この層間絶縁層9上には、透明電極6を挟んでセパレータ絶縁層10が存在する。図示例では、セパレータ絶縁層10のセパレータ部101が、透明電極6、光電変換層5および下部電極4を貫いて延び、隣接するセルの下部電極同士を絶縁している。セパレータ部101は、図中の奥行き方向にも延びる壁状体である。

【0019】なお、図示していないが、直列接続の両末端には、プラス側およびマイナス側の引き出し電極がそれぞれ設けられる。

【0020】また、図示していないが、太陽電池の機械的ダメージ、酸化、腐食等を抑えるために、図示する太陽電池の少なくとも透明電極6形成側表面に、封止部材を設けることが好ましい。また、このような封止部材は、基板2の裏面側にも設けることが好ましい。

【0021】以下、各部の構成について詳細に説明する。

金属基板

金属基板2の構成材料は特に限定されず、例えばCu、

AlもしくはNi、またはこれらの少なくとも2種を含有する合金、ステンレス鋼（例えば、JISに規定されるSUS301、SUS304、SUS430）、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Cr合金等を用いることができる。これらのうちでは特にSUS304またはSUS430を用いることが好ましい。金属基板の厚さは特に限定されないが、通常、20~150μm程度とする。

【0022】絶縁層

絶縁層3は、酸化ケイ素を主成分とする。絶縁層の熱膨

10張係数は、金属基板の熱膨張係数の0.1~1.5倍、好ましくは0.1~0.8倍である。なお、この比の算出には、30~250℃における熱膨張係数を用いる。絶縁層と金属基板との熱膨張係数差が大きいと、光電変換層形成時に、絶縁層へのクラックやピンホールの発生や絶縁層の剥離が生じやすくなる。具体的には、絶縁層の熱膨張係数（30~250℃における値）は、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} / \text{℃}$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} / \text{℃}$ である。一方、金属基板の熱膨張係数（30~250℃における値）は、通

20常、 $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} / \text{℃}$ 程度であり、例えばステンレス鋼（SUS）では $10 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6} / \text{℃}$ 程度、特に $10 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6} / \text{℃}$ 程度である。

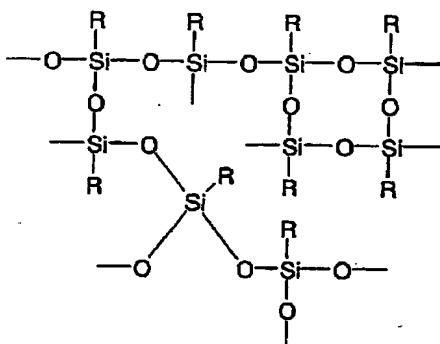
【0023】絶縁層の体積抵抗は、十分な絶縁性を確保するために $100\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

【0024】また、絶縁層の分解開始温度は好ましくは400℃以上、より好ましくは500℃以上である。

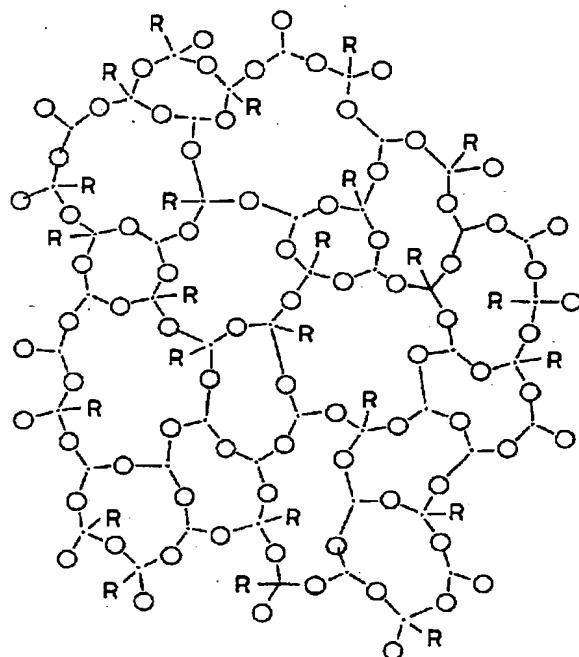
【0025】酸化ケイ素を主成分とする絶縁層は、ポリ30シロキサン、すなわち、シロキサンないしそのオリゴマーの縮合物であることが好ましい。特に、下記（A）に示されるシロキサンオリゴマーを縮合して得た、下記（B）に示されるポリシロキサンが好ましい。

【0026】

【化1】

7
(A)

(B)



【0027】上記(A)および(B)のそれぞれにおいて、Rはアルキル基またはアリール基を表す。Rの炭素数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～6であり、直鎖状であっても分枝を有するものであってよい。Rの具体例としては、メチル基、エチル基、(n, i)−ブロピル基、(n, i, sec, tert)−ブチル基、フェニル基等が挙げられ、中でも、メチル基、フェニル基が好ましい。なお、上記(B)において、黒点はSi原子、白丸は酸素原子である。

【0028】上記(A)に示されるシロキサンオリゴマーの数平均分子量(M_n)は、好ましくは 10^3 ～ 10^6 である。なお、シロキサンオリゴマーの末端は、通常、Si−OHである。

【0029】シロキサンオリゴマーからポリシロキサンの生成させるには、ゾルゲル法を利用する。

【0030】ゾルゲル法では、まず、シロキサンオリゴマーを溶媒に分散して塗布液とする。塗布液の調製に際して用いる溶媒に特に制限はなく、例えば上記(A)に示されるシロキサンオリゴマーを用いる場合、溶媒に

は水アルコール系、アルコール系、芳香族系、エステル系等、好ましくはアルコール系溶媒を用いればよい。

【0031】塗布液中には、アルミニウム系、チタン系、ジルコニウム系等のキレート錯体やトリアルキル錫オキサイドなどの硬化剤を添加してもよい。硬化剤を添加する場合、シロキサンオリゴマー/硬化剤(重量比)は、90/10～99/1とすることが好ましい。

【0032】塗布液中の固体分濃度は特に制限されないが、10～30%、特に20～30%であることが好ましい。また、塗布液の粘度は特に制限されないが、25℃における粘度は、通常、60mPa·s以下、好ましくは5～50mPa·sである。

【0033】塗布手段は特に限定されず、例えばロールコート、スピンドルコート、ディップピング、スプレー等公知の方法によって基板上に塗膜を形成すればよい。なお、スピンドルコートの際の回転数は、好ましくは100～2000rpm、より好ましくは100～1000rpmである。

【0034】塗膜形成後、熱処理を施して乾燥、硬化する。熱処理温度は、通常、120～300℃とすること

が好ましい。

【0035】このようにして製造されたポリシロキサンでは、30～250℃における熱膨張係数を金属基板の熱膨張係数の0.1～1.5倍とすることができます、0.1～0.8倍とすることもできる。また、このようにして製造したポリシロキサンは、耐久性、加工性にも優れ、さらに、800℃まで加熱してもほとんど重量減少を示さず、耐熱性に優れる。

【0036】なお、上記(A)に示されるシロキサンオリゴマーを含有する塗布溶液は、例えば、JSR株式会社製のセラミックコーティング材グラスカ(HPC7003、HPC7004、HPC7516)として市販されており、本発明ではこれを好ましく用いることができる。

【0037】絶縁層には、熱膨張係数を調整するために、酸化ケイ素以外の無機成分を含有させてもよい。このような無機成分としては、例えば酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛および酸化錫の少なくとも1種が好ましい。絶縁層中におけるこれらの含有量は、所望の熱膨張率が得られるように適宜決定すればよい。これらの無機成分を含有させるには、Al、Ti等の添加したい金属元素を含む金属アルコキシドを、シロキサンオリゴマーに混合して用いればよい。

【0038】また、熱膨張係数の調整のため、具体的には熱膨張係数を増大させる必要がある場合には、絶縁層に耐熱性樹脂を含有させてもよい。この場合の耐熱性樹脂としては、ポリエーテルケトンまたはポリエーテルサルファンが好ましい。耐熱性樹脂は市販のものを用いることができる。例えば、ポリエーテルケトンとしては、ICI社:「VICTREX PEEK」、「ビクトレックスPEEK」、Amoco社:「ケーデル」、DuPont社:「PEEK」、BASF社:「ウルトラペック」、Hoechst社:「ホスタテックPEK」などを用いることができ、ポリエーテルサルファンとしては、住友化学工業社:「VICTREX PES」、Amoco社:「ケーデルA」、BASF社:「ウルトラソンE」などを用いることができる。

【0039】絶縁層中における耐熱性樹脂の含有量は、酸化ケイ素等の無機成分に対して好ましくは50重量%以下、より好ましくは5～30重量%である。

【0040】また、絶縁層中における酸化ケイ素の含有量は、SiO₂換算で55重量%以上であることが好ましい。

【0041】絶縁層の厚さは、好ましくは0.1nm～5μm、より好ましくは0.5nm～3μmである。絶縁層が薄すぎると、絶縁が不十分となりやすく、厚すぎると、絶縁層にクラックが生じやすくなる。

【0042】下部電極

下部電極4は、金属から構成する。下部電極構成材料は特に限定されず、例えば、Alやステンレスを用いれば

よいが、好ましくはAlを用いる。Alは比抵抗が低いため、エネルギー損失、発熱による劣化が小さい。ところで、太陽電池では、光電変換層を通じて下部電極で反射された光が再び光電変換層に入射し、この反射光も電気エネルギーに変換される。そのため、下部電極は反射率が高い方が好ましいが、光反射率の高いAlはこの点でも優れている。さらに、Alは熱伝導度が高く、また、耐腐食性も良好であり、しかも、安価である。

【0043】下部電極の厚さは特に限定されないが、好ましくは0.01～10μmである。下部電極は、スパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0044】拡散防止層

下部電極4と光電変換層5との間には、下部電極構成成分が光電変換層に拡散することを防ぎ、また、両者の界面を低抵抗にするために、ステンレス、Ti、Cr等の金属からなる拡散防止層を設けることが好ましい。拡散防止層の厚さは、好ましくは3～5nmである。拡散防止層は、通常、スパッタ法等の気相成長法により形成すればよい。

【0045】光電変換層

光電変換層5は、pn接合またはpin接合、好ましくはpin接合を有する単結晶シリコン、微結晶シリコンまたはアモルファスシリコンから構成することが好ましい。pn接合やpin接合は、光電変換層形成の際に所定の不純物を添加することにより形成できる。

【0046】以下、好ましい組み合わせ例として、微結晶シリコンから構成されるn型半導体層、アモルファスシリコンから構成される光起電力層(i層)および微結晶シリコンから構成されるp型半導体層を積層した光電変換層について説明する。

【0047】p型半導体層形成のための不純物はBが好ましく、その含有量は10¹⁷～10²⁰atoms/cm³であることが好ましい。不純物含有量が少なすぎても多すぎても、エネルギー変換効率が低くなる。

【0048】n型半導体層形成のための不純物はPが好ましく、その含有量は10¹⁷～10²⁰atoms/cm³であることが好ましい。不純物含有量が少なすぎても多すぎても、エネルギー変換効率が低くなる。

【0049】各層の厚さは特に限定されないが、p型半導体層では好ましくは5～40nmであり、i層では好ましくは100nm～20μmであり、n型半導体層では好ましくは5～40nmである。

【0050】このような光電変換層は、通常、プラズマCVD法により形成することが好ましい。プラズマCVD法におけるプラズマは、直流、交流のいずれであってもよいが、好ましくは交流プラズマを用いる。交流プラズマは、周波数数ヘルツから数ギガヘルツのものまで使用可能である。

【0051】p型半導体層は、原料にSiH₄、H₂、B₂H₆等を用い、目的とする不純物含有量に応じて流量比

B_2H_6/SiH_4 を決定し、基板温度を室温～450℃、好ましくは200～400℃、より好ましくは200～300℃、動作圧力を0.01～10Torr、投入電力を10～2000W(周波数 10^6 ～ 10^9 Hz)として形成すればよい。

【0052】i層は、原料に SiH_4 、 H_2 等を用い、流量をそれぞれ1～2000sccm、基板温度を室温～450℃、好ましくは200～400℃、より好ましくは260～380℃、動作圧力を0.01～10Torr、投入電力を10～2000Wとして形成すればよい。

【0053】n型半導体層は、原料に SiH_4 、 H_2 、 PH_3 等を用い、目的とする不純物含有量に応じて流量比 PH_3/SiH_4 を決定し、基板温度を室温～450℃、好ましくは200～400℃、より好ましくは250～350℃、動作圧力を0.01～10Torr、投入電力を10～2000Wとして形成すればよい。

【0054】透明電極

透明電極6の構成材料は特に限定されないが、透明性、導電性などが良好であることから、酸化スズ、ITO(酸化インジウム錫)、ZnOが好ましい。透明電極の厚さは特に限定されないが、通常、10～100nmとすることが好ましい。上記材料から構成される透明電極は、通常、スパッタ法等の気相成長法により形成する。

【0055】層間絶縁層、セパレータ絶縁層

図示例における層間絶縁層9およびセパレータ絶縁層10を構成する材料は、絶縁性をもち、かつ、図示する構造を形成可能なものであれば特に限定されないが、通常、絶縁性樹脂を用いることが好ましい。絶縁性樹脂としては、例えばウレタン系樹脂、フェノキシ樹脂などが好ましい。なお、層間絶縁層9とセパレータ絶縁層10とは、同じ材料から構成してもよく、異種材料から構成してもよい。

【0056】層間絶縁層9の厚さは、5～40μmであることが好ましく、セパレータ絶縁層10の平坦部の厚さは、5～10μmであることが好ましい。

【0057】層間絶縁層およびセパレータ絶縁層は、通常、スクリーン印刷等の塗布法により形成すればよい。図示例における層間絶縁層9およびセパレータ絶縁層10は、通常、以下の手順で形成する。まず、光電変換層5を形成した後、層間絶縁層9をスクリーン印刷などにより所定のパターンに形成する。次いで、層間絶縁層9上に透明電極6を形成した後、例えばレーザー加工により透明電極6、層間絶縁層9、光電変換層5および下部電極4を貫く溝を形成する。この溝により下部電極4から透明電極6までの積層体が分断されて、セル単位に分離される。次いで、透明電極6上にセパレータ絶縁層10をスクリーン印刷などにより所定のパターンに形成する。このとき、前記溝内に絶縁材料が侵入し、セパレータ部101が形成される。

【0058】層間絶縁層9は、セパレータ部101形成

の際に、透明電極6と下部電極4とが短絡することを防ぐために設けられるが、そのほか、太陽電池の耐圧を向上させる働きももつ。例えば光電変換層5に微小な欠陥や不均質さが存在すると、その位置において下部電極4と透明電極6との間で短絡が発生することがあるが、層間絶縁層9を設けることにより容量の比較的高いコンデンサが形成されるので、このような絶縁破壊の発生を防ぐことができる。

【0059】収集・配線電極、接続導体

10 収集・配線電極11の構成材料は特に限定されないが、通常、Agを用いることが好ましい。収集・配線電極の厚さは、5～10μmであることが好ましい。

【0060】収集・配線電極は、通常、スクリーン印刷等の塗布法により形成すればよい。図示例において、収集・配線電極11は、通常、以下の手順で形成する。まず、セパレータ絶縁層10を形成した後、収集・配線電極11をスクリーン印刷などにより所定のパターンに形成する。次いで、層間絶縁層9が存在しない領域において、例えばレーザー加工により収集・配線電極11を穿孔し、透明電極6および光電変換層5を貫き下部電極4に達する孔を形成する。この穿孔の際に、収集・配線電極11の構成材料が溶融して前記孔中に侵入し、接続導体12が形成される。

【0061】封止部材

機械的ダメージ、酸化、腐食等を抑えるための封止部材としては、樹脂膜が好ましい。樹脂膜は、塗布または貼付により形成すればよい。封止部材は、少なくとも透明電極6側表面に設けることが好ましく、より好ましくは基板2の裏面側にも設ける。

30 【0062】以下、貼付により樹脂膜を形成する方法の一例について説明する。この例では、透光性および耐熱性を有する樹脂製の基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂を含有する緩接着層を設けた封止部材を用いる。

【0063】樹脂製基材は、ガラス転移点 T_g が65℃以上であるか、耐熱温度(または連続使用温度)が80℃以上であるか、これらの両者を満足し、かつ透光性を有する樹脂フィルムが好ましい。このような樹脂フィルムは、太陽光等の光源に直接晒されて昇温しても、性能劣化を生じない。

【0064】ガラス転移点 T_g 65℃以上および/または耐熱温度80℃以上で透光性を有する樹脂製の基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム(T_g 69℃)、ポリエチレンナフタレート耐熱フィルム(T_g 113℃)；三フッ化塩化エチレン樹脂[PCTFE：ネオフロンCTFE(ダイキン工業社製)](耐熱温度150℃)、ポリビニリデンフルオライド[PVDF：デンカDXフィルム(電気化学工業社製)](耐熱温度150℃： T_g 50℃)、ポリビニルフルオライド[PVF：テドラー-PVFフィルム(デュポン社製)](耐

熱温度100℃)等のフッ化物ホモポリマーや、四フッ化エチレン-バーフルオロビニルエーテル共重合体〔PFA:ネオフロン:PFAフィルム(ダイキン工業社製)〕(耐熱温度260℃)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体〔FEP:トヨフロンフィルムFEPタイプ(東レ社製)〕(耐熱温度200℃)、四フッ化エチレン-エチレン共重合体〔ETFE:テフゼルETFEフィルム(デュポン社製)〕(耐熱温度150℃)、AFLUXフィルム(旭硝子社製:Tg83℃)等のフッ化物コポリマーからなるフッ素系フィルム;芳香族ジカルボン酸-ビスフェノール共重合芳香族ポリエステル〔PAR:キャステイング(鐘淵化学社製エルメック)〕(耐熱温度290℃:Tg215℃)等のポリアクリレートフィルム;ポリサルホン〔PSF:スマライトFS-1200(住友ベークライト社製)〕(Tg190℃)、ポリエーテルサルホン〔PES:スマライトFS-1300(住友ベークライト)〕(Tg223℃)等の含イオウポリマーフィルム;ポリカーボネートフィルム〔PC:パンライト(帝人化成社製)〕(Tg150℃);ファンクショナルノルボルネン系樹脂〔ARTON(JSR社製)〕(耐熱温度164℃:Tg171℃);ポリメチルメタクリレート(PMM-A)(Tg93℃);オレフィン-マレイミド共重合体〔TI-160(東ソー社製)〕(Tg150℃以上)、パラアラミド〔アラミカR:旭化成社製〕(耐熱温度200℃)、フッ化ポリイミド(耐熱温度200℃以上)、ポリスチレン(Tg90℃)、ポリ塩化ビニル(Tg70~80℃)、セルローストリアセテート(Tg107℃)等が挙げられる。

【0065】これらのうちポリエチレンナフタレート耐熱フィルム(Tg113℃)は、ポリエチレンテレフタレートフィルムと比較して、耐熱性(Tg)、長期使用時の耐熱性、ヤング率(スティフネス)、破断強度、熱収縮率、オリゴマーが少ないと、ガスバリアー性、耐加水分解性、水蒸気透過率、熱膨張係数、光による物性劣化等の面で優れた性能を有し、また、他のポリマーと比較して、破断強度、耐熱性、寸法安定性、透湿度性、コスト等の総合バランスの点において優れているので、好ましい。

【0066】樹脂基材のガラス転移点Tgは、好ましくは65℃以上、より好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上、特に好ましくは110℃以上である。Tgの上限は特に規制されないが、通常、130℃程度である。また、耐熱温度ないし連続使用温度は、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上である。耐熱温度ないし連続使用温度は高いほど好ましく、その上限は特に規制されないが、通常、250℃程度である。

【0067】樹脂基材の厚さは、太陽電池の構造、樹脂基材に要求される強度や曲げ剛性等に応じて適宜決定す

ればよいが、通常、5~100μmとすればよい。

【0068】なお、樹脂基材の透光性は、可視光領域の光の70%以上、特に80%以上を透過する程度であることが好ましい。

【0069】緩衝接着層は、熱圧着前において、熱硬化性樹脂成分と有機過酸化物とを含有することが好ましい。

【0070】熱硬化性樹脂成分としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体〔EVA(酢酸ビニル含有率が15~50%程度)〕が好ましい。

【0071】有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド;2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3;ジ-t-ブチルパーオキサイド;2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン;ジクミルパーオキサイド;α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン;n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)パレレート;2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン;1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン;t-ブチルパーオキシベンズエート;ベンゾイルパーオキサイドを用いれることができ。これらは、1種だけを用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよく、組み合わせて用いる場合の配合比は任意である。熱硬化性樹脂成分100重量部に対する有機過酸化物の使用量は、好ましくは10重量部以下、より好ましくは0.5~6重量部である。

【0072】緩衝接着層の厚さは、太陽電池の構造や使用環境などに応じて適宜決定すればよいが、好ましくは3~500μm、より好ましくは3~50μm、さらに好ましくは10~40μmである。緩衝接着層が薄すぎると緩衝効果が不十分となる。一方、緩衝接着層が厚すぎると、光透過率が低くなり、また、打ち抜き時などにバリが発生しやすくなる。ただし、緩衝接着層は樹脂基材に比べてはるかに光透過性が優れているため、屋外などの高照度下で使用する際には、10mm程度まで厚くしても問題ないこともある。

【0073】緩衝接着層を樹脂基材に設ける手段としては、塗布あるいは押し出しコート等の公知の手段を利用できる。

【0074】なお、緩衝接着層に、エンボス加工を施してもよい。封止部材を太陽電池にラミネートする際に、気泡の抜け道が形成されるようにエンボス加工を施せば、気泡の混入が少なくなる。

【0075】次に、樹脂膜を塗布により形成する方法の一例を説明する。塗布法により形成した樹脂膜は、貼付により形成した上記樹脂膜に比べ、平坦性、耐候性等の面で若干劣るもの、機器内部に組み込んで使用したり、主に屋内用途で使用する場合には問題ない。塗布法では、上記貼付法で必要であったラミネート工程や、そ

の後の平坦化工程を省略できるため、製造コストを低減できる。

【0076】この場合に用いる樹脂は、透明性に優れ、経時変化および光劣化による変色が少ないものが好ましく、特に、熱硬化性樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂としては、例えばフッ素系樹脂、ポリウレタン、ポリエスチル、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂を用いることができる。樹脂塗膜は、スクリーン印刷法、スピンドル法などにより形成すればよい。

【0077】

【実施例】図1に示す構造をもつ太陽電池サンプルを、以下の手順で作製した。まず、SUS430からなる金属基板2（縦230mm、横360mm、厚さ50μm、30～250℃における熱膨張係数が約 $10.5 \times 10^{-6}/\text{℃}$ ）を用意し、その一方の面の全面に、ロールコート法によりシロキサンオリゴマー溶液を塗布した。次いで、250℃で60分間保持して硬化し、ポリシロキサンからなる厚さ2μmの絶縁層を形成した。このシロキサンオリゴマー溶液は、JSR株式会社製のセラミックコーティング材グラスカ（HPC7003）であり、前記(A)においてRがメチル基であるシロキサンオリゴマーを含み、アルコール系溶媒を含み、固形分濃度が20%、粘度が10mPa·sである。

【0078】この絶縁層は、30～250℃における熱膨張係数が $5 \times 10^{-6}/\text{℃}$ （金属基板の熱膨張係数の約0.5倍）であり、分解開始温度が400℃以上、体積抵抗が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。

【0079】次に、A1からなる厚さ0.3μmの下部電極4をスパッタ法により形成し、さらに、その上に、ステンレスからなる厚さ5nmの拡散防止層を形成した。

【0080】次いで、拡散防止層上に、以下の手順で光電変換層5を形成した。まず、n型の微結晶シリコン層を20nmの厚さにプラズマCVD法で形成した。その際、原料ガスおよびその流量は、

$\text{PH}_3 + \text{H}_2$ 混合ガス ($\text{PH}_3/\text{H}_2 = 0.2\%$) : 30scm,

SiH_4 : 4 sccm,

H_2 : 750 sccm

とし、そのほかの条件は、

基板温度: 300℃、

動作圧力: 1 Torr、

投入電力: 100W (13.56MHz)

とした。続いて、i型のアモルファスシリコン層を60nmの厚さにプラズマCVD法で形成した。その際、原料ガスおよびその流量は、

SiH_4 : 50 sccm,

H_2 : 500 sccm

とし、そのほかの条件は、

基板温度: 280℃、

動作圧力: 1 Torr、

投入電力: 100W (13.56MHz)

とした。続いて、p型の微結晶シリコン層を20nmの厚さにプラズマCVD法で形成した。その際、原料ガスおよびその流量は、

$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ 混合ガス ($\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2 = 0.2\%$) : 20 sccm,

SiH_4 : 5 sccm,

H_2 : 950 sccm

とし、そのほかの条件は、

10 基板温度: 320℃、

動作圧力: 1 Torr、

投入電力: 200W (13.56MHz)

とした。

【0081】次に、光電変換層5上に、150メッシュポリエスチルスクリーンを用いたスクリーン印刷法によりウレタン系絶縁樹脂組成物を所定のパターンに印刷し、次いで、160℃のオーブン中に10分間放置して熱硬化し、厚さ20μmの層間絶縁層9を形成した。

【0082】次いで、ITO（酸化インジウム錫）をターゲットとして、Ar雰囲気中でスパッタ法により厚さ60nmの透明電極6を形成した。

【0083】次いで、レーザースクライプにより溝を形成し、その上からウレタン絶縁樹脂組成物をスクリーン印刷することにより、セバレータ部101を有する厚さ10μmのセバレータ絶縁層10を形成した。

【0084】次いで、銀ペーストをスクリーン印刷して硬化することにより、厚さ6μmの収集・配線電極11を形成した。最後に、銀ペーストをスクリーン印刷してプラス側取り出し電極およびマイナス側取り出し電極を形成し、太陽電池サンプルNo.1を得た。

【0085】また、光起電力層(i層)形成時の基板温度を20℃低くして260℃としたほかはサンプルNo.1と同様にして、太陽電池サンプルNo.2を得た。

【0086】サンプルNo.1では、光起電力層(i層)形成時の成膜レートが 1.0 nm/s であったが、基板温度を低くして光起電力層(i層)を形成したサンプルNo.2では、 0.7 nm/s であった。また、それぞれの太陽電池サンプルについて、ソーラーシュミレーターで 100 mW/cm^2 の光を照射して光電流を測定した結果、サンプルNo.1の光電流は 1.6 mA/cm^2 、基板温度を低くして光起電力層(i層)を形成したサンプルNo.2の光電流は 1.4 mA/cm^2 であり、両サンプル共に、短絡を生じるようなクラックおよびピンホールが存在しないことが確認できた。

【0087】一方、比較のために、絶縁層3を、テトラエトキシシランを用いてゾルゲル法により形成した厚さ2μmの酸化ケイ素層としたサンプルNo.3を作製した。この絶縁層3の30～250℃における熱膨張係数は、 $0.5 \times 10^{-6}/\text{℃}$ （金属基板の0.05倍）であった。このサンプルNo.3では、作製した全数に短絡が

生じ、特性測定が不可能であった。

【0088】また、上記サンプルNo.3と同様にして基板上に絶縁層を形成し、室温から250℃まで昇温して5分間保持し、再び室温に復帰させた後、絶縁層を観察したところ、絶縁層表面にクラックが発生していることが確認された。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、性能が高く、しかも、量産性に優れる太陽電池の信頼性を向上させることができ、かつ、このような太陽電池を低成本で生産することができる。

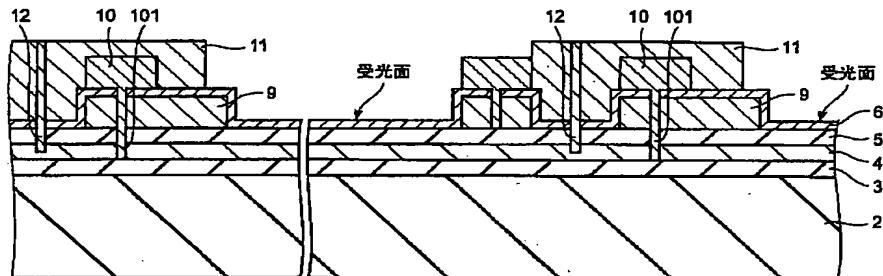
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池を示す断面図である。

【符号の説明】

2	基板
3	絶縁層
4	下部電極
5	光電変換層
6	透明電極
9	層間絶縁層
10	セパレータ絶縁層
101	セパレータ部
11	収集・配線電極
12	接続導体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 師岡 久雄

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テイ
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA02 AA04 AA05 BA04 BA05

BA14 BA17 CA15 CA36 DA03

DA04 EA01 EA20 GA02 JA02